



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 07 283 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 41 07 283.9
㉑ Anmeldetag: 7. 3. 91
㉒ Offenlegungstag: 10. 9. 92

㉓ Int. Cl.⁵:
D 01 F 11/04
D 06 M 15/507
// D 06 M 13/02,
13/224, 15/643, 15/53,
B 01 F 17/34, 17/42,
17/22, 17/02, 17/14,
17/10, C 08 L 67/02,
C 08 G 63/672, 63/64

DE 41 07 283 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Eiken, Ulrich, Dr., 4052 Korschenbroich, DE; Mathis,
Raymond, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Bialas, Norbert,
Dr., 4047 Dormagen, DE

㉖ Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern

㉗ Die bekannten Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern enthalten häufig Gleitmittel, die in ihrer biologischen Abbaubarkeit verbesserungsbedürftig sind. Beschrieben werden Spinnpräparationen, die ein Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit enthalten, wobei das Gleitmittel Blockcopolyester ist. Der Blockcopolyester ist hergestellt aus hydrophilen Polyethylenglykolen und hydrophoben Diolen, ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Rizinussäureestern, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Dimerdiole sowie die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäureestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

DE 41 07 283 A 1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern, die als Gleitmittel Polyester mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil enthalten. Bei den Polyestern handelt es sich um Blockcopolymere von hydrophilen Polyethylenglykolen und hydrophoben Diolen, ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, Dimerdiole, 1,2-Alkandiole und α,ω -Alkandiole, sowie um die Polyethylenglykole und hydrophoben Diol verknüpfende mehrwertige Carbonsäuren und/oder deren Derivate.

Alle synthetischen Chemiefasern werden sofort nach dem Filamentbildungsprozeß mit Präparationsmitteln versehen, die für die Weiterverarbeitung der Fasern unentbehrlich sind. Diese in der deutschsprachigen Literatur zumeist als "Spinnpräparationen" bezeichneten Präparationsmittel (vergleiche Ullmanns "Encyclopädie der technischen Chemie", Band 23, Seiten 7–9, Verlag Chemie, Weinheim 1983) vermitteln den Filamenten die erforderlichen Gleiteigenschaften zwischen den Filamenten untereinander und zwischen den Filamenten und den Führungselementen der Spinnmaschinen. Neben der Glätte und dem Fadenschluß werden von den Faserherstellern meist noch folgende Bedingungen an Spinnpräparationen gestellt: antistatische Wirkung, gute Benetzung des Filamentes, Temperaturbeständigkeit, keine Metallkorrosion, keine Ablagerungen an den Streck- und Texturierungsorganen, leichte Entfernbarkeit von der Faser und physiologische Unbedenklichkeit. Da die Gleitmittel bei der Entfernung von der Faser, z. B. vor dem Färben, ins Abwasser gelangen können, sind biologisch abbaubare Gleitmittel wünschenswert.

Die Gleitmittel in den Spinnpräparationen sollen vor allem den Filamenten die erforderlichen Gleiteigenschaften verleihen. Gleichzeitig müssen die Gleitmittel aber temperaturbeständig, nicht korrosiv, von der Faser leicht entfernbar und physiologisch unbedenklich sein, damit die Anforderungen an die Spinnpräparationen erfüllt werden können. Typische Gleitmittel für Spinnpräparationen sind pflanzliche, tierische und mineralische Öle oder auch synthetische Ester, Silicone, Polyether, ethoxylierte Fettsäuren und dgl. (vergleiche Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 23, Seiten 7–9, Verlag Chemie, Weinheim 1983).

Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern sollten zudem hohen thermischen Beanspruchungen standhalten, wie sie bei der Texturierung von Polyester- und Polyamidfasern auftreten. Dementsprechend werden als Gleitmittel derartiger Spinnpräparationen häufig sogenannte Esteröle, das heißt Ester höherer Fettsäuren mit langkettigen Fettalkoholen, verwendet. Anstelle der temperaturbeständigen Esteröle können gemäß der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-02/068 367 (vgl. Chemical Abstracts, Vol. 113: 25510f) auch Blockcopolymere von Polyethylenoxid-Polypropylenoxid, die sogenannten Pluronic, eingesetzt werden. Pluronic vermögen bei höheren Temperaturen rückstandslos zu depolymerisieren. Bei der Texturierung ist dies von besonderem Vorteil, da Ablagerungen an Filamenten und Texturierungsorganen vermieden werden. Jedoch entweichen beim Texturieren die Bruchstücke der Pluronic, wie Aldehyde, in die Atmosphäre, was schädlich für Mensch und Umwelt sein kann. Des weiteren haben die Pluronic den gravierenden Nachteil, daß sie so gut wie nicht biologisch abbaubar sind.

Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-63/235 576 (vgl. Chemical Abstracts, Vol. 110: 156049y) sind Spinnpräparationen für Polyesterfasern bekannt auf Basis von Polyestern, hergestellt aus Dicarbonsäuren, Monocarbonsäuren sowie Tetrahydrofuran-Alkylenoxid-Random-Copolymeren. Jedoch sind auch diese biologisch nur schlecht abbaubar. Gemäß der japanischen Offenlegungsschrift JP-A-62/006 982 (vgl. Chemical Abstracts, Vol. 107: 79426c) verleihen aufgetragene Polyester aus Terephthalsäure, Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid sowie ggf. Monocarbonsäuren oder einwertigen Alkoholen synthetischen Fasern verbesserte "bindability" und "weavability". Einen Hinweis auf die Bedeutung eines hydrophoben und hydrophilen Molekülteils in Polyester ist nicht zu entnehmen. Auch handelt es sich ausschließlich um Polyester auf Basis der aromatischen Terephthalsäure, die biologisch nur schlecht abbaubar ist.

Polyester mit hydrophilen und hydrophoben Molekülteilen aus Monoalkoholen, Dicarbonsäuren, sekundären Alkoholen, Polyethylenoxid und ggf. Polypropylenoxid sind als Emulgatoren in epoxidharzhaltigen Schichten für Kohlenstoff- und Glasfasern aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-03 93 665 bekannt. Nach der derartigen Lehre ist es erfindungswesentlich, daß die Polyester am Polymerenende die Polyethylenoxid-Einheiten aufweisen, da nur endständige Polyethylenoxid-Einheiten einen hydrophilen Charakter aufweisen würden. Nebenbei sind diese Schichten aus einem Epoxidharz und den Polyestern als Spinnpräparationen für synthetische Fasern gänzlich ungeeignet, da die klebrigen Epoxidharze die synthetischen Filamente zu sehr verkleben, wodurch es zu Fadenbrüchen kommt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern bereitzustellen, die Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit enthalten. Zudem sollen die Gleitmittel aufgrund eines hydrophoben Molekülteils gute Gleiteigenschaften und mittels eines hydrophilen Molekülteils leicht in Wasser eingearbeitet werden können. Eine leichte Entfernbarkeit von der Faser und möglichst hohe Temperaturbeständigkeiten sollen ebenfalls von den Gleitmitteln erfüllt werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Spinnpräparationen mit Blockcopolyestern, die über Estergruppen miteinander verbundene hydrophobe Diol und die hydrophilen Polyethylenglykole enthalten, die gestellte Aufgabe erfüllen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäß Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern, enthaltend ein Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Blöcken

A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und

B) hydrophobe Diol ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Di-

merdiol und

die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß enthaltenden Blockcopolyester erfolgt durch Veresterung bzw. Umesterung der Kohlensäurediestern, der Dicarbonsäuren, deren Ester und/oder deren Anhydriden mit den hydrophilen Polyethylenglykolen (Block A) und den hydrophoben Diolen (Block B), vorzugsweise in Anwesenheit eines Veresterungskatalysators und unter Entfernung des gegebenenfalls entstehenden Reaktionswassers bzw. des freigesetzten Alkohols der Ester. Allgemeine Hinweise zur Führung einer Veresterungsreaktion sind beispielsweise Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 91 (1980), Verlag Chemie Weinheim, Seiten 91 – 96 zu entnehmen.

Im Rahmen der Erfindung werden zum Aufbau der Blockcopolyester Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht von 450 bis 20 000, vorzugsweise 600 bis 3000, insbesondere von 800 bis 2000, als hydrophile Diole (Block A) eingesetzt. Polyethylenglykole sind handelsübliche Produkte und werden technisch beispielsweise durch basenkatalysierten Angriff von Alkoholat-Anionen an Ethylenoxid unter Ringöffnung und Polymerisation erhalten (vergleiche Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 31 – 38). Innerhalb des angegebenen Molekulargewichtsbereichs können die Polyethylenglykole mit verschiedenen Molekulargewichten in beliebigen Mischungen als Block A genommen werden. Möglich ist auch die Mitverwendung von Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten von 62 bis kleiner 450 in untergeordneten Mengen, vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% – bezogen auf Gesamtmenge an Polyethylenglykol. Für die Emulgierbarkeit der Blockcopolyester ist ein Verzicht auf Polyethylenglykolanteile mit Molekulargewichten unter 450 von Vorteil. Werden jedoch bei Raumtemperatur flüssige, nicht-kristalline Blockcopolyester gewünscht, empfiehlt es sich, Polyethylenglykole mit den niedrigen Molekulargewichten in den angegebenen Mengen mitzuverwenden.

Zum Aufbau der erfindungsgemäß enthaltenden Blockcopolyester werden als Block B hydrophobe Diole, ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureester, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Dimerdiol, eingesetzt. Polypropylenglykole sind handelsübliche Produkte und werden technisch analog den Polyethylenglykolen in Anwesenheit von Basen als Katalysatoren unter Polymerisation mit beliebigen Molmassen hergestellt. Um gute Gleiteigenschaften der erfindungsgemäßen Spinnpräparation zu gewährleisten, ist es von Vorteil, Polypropylenglykole mit Molekulargewichten von 400 bis 8000, vorzugsweise von 600 bis 4000 zu wählen, obgleich auch Propylenglykol, Dipropylenglykol oder Polypropylenglykole mit Molekulargewichten bis 400 in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-% – bezogen auf Gesamtmenge an hydrophoben Diolen – toleriert werden können.

Polytetrahydrofurane sind ebenfalls handelsübliche Produkte und können durch ringöffnende Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden (siehe Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 19 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 297 – 299). Geeignete Polytetrahydrofurane haben ein Molekulargewicht zwischen 200 bis 8000, vorzugsweise 800 bis 6000.

Polycaprolactondiole sind ebenfalls handelsübliche Produkte und können durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit aliphatischen und/oder aromatischen Diolen, beispielsweise nach dem sogenannten Interox-Verfahren in Gegenwart von Lewis-Säuren oder organischen Säuren, als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 20°C bis etwa 150°C hergestellt werden. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit werden bevorzugt Polycaprolactondiole, die durch ringöffnende Polymerisation mittels α,ω -aliphatischen Diolen mit 2 bis 36 C-Atomen, vorzugsweise geradkettigen, gesättigten, aliphatischen Diolen mit 2 bis 22 C-Atomen hergestellt worden sind. Prinzipiell sind jedoch alle Polycaprolactondiole mit Molekulargewichten von 400 bis 4000 geeignet.

Hydrierungsprodukte von Ricinussäureester werden unter dem Namen Loxanol® von der Anmelderin vertrieben. Es handelt sich hierbei um Diole, die durch vollständige Hydrierung der Ricinusfettsäureester, vorzugsweise der Ricinusfettsäuremethylester, erhalten werden.

Die als hydrophobe Diole geeigneten 1,2-Alkandiole sind aus Gründen der biologischen Abbaubarkeit vorzugsweise aliphatische, gesättigte 1,2-Alkandiole und insbesondere zudem unverzweigter Natur. Derartige 1,2-Alkandiole sind leicht zugänglich, beispielsweise durch sauer katalysierte Ringöffnung von endständig epoxidierten Alkanen mit Wasser (siehe Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 7 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 227 – 235). Bevorzugt werden aliphatische, gesättigte, unverzweigte 1,2-Alkandiole mit 2 bis 24 C-Atomen, wie 1,2-Octandiol, 1,2-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,2-Tetradecandiol, 1,2-Hexadecandiol, 1,2-Octadecandiol und/oder deren technischen Mischungen.

α,ω -Alkandiole verfügen endständig über zwei Hydroxylgruppen und sind durch Hydrierung der entsprechenden Dicarbonsäuren, deren Herstellung im folgenden noch beschrieben wird, zugänglich. Ebenfalls aus Gründen der biologischen Abbaubarkeit werden aliphatische, gesättigte, unverzweigte α,ω -Alkandiole bevorzugt. Gute Gleiteigenschaften werden in dieser hydrophoben Gruppe bei α,ω -Alkandiolen mit 6 bis 22 C-Atomen beobachtet. Besonders bevorzugt sind 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, 1,14-Tetradecandiol, 1,16-Hexadecandiol, 1,18-Octadecandiol und/oder deren technische Mischungen.

Die ebenfalls als hydrophobe Diole möglichen Dimerdiol können durch Hydrierung von dimeren Fettsäuren und/oder deren Estern gemäß der deutschen Auslegeschrift DE-B-17 68 313 hergestellt werden. Als Edukte eignen sich Polymerisationsprodukte von einwertigen, ein- und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren und/oder deren Estern, die gewünschtenfalls in untergeordneten Mengen gesättigte Komponenten enthalten können. Geeignete Polymerisationsprodukte leiten sich von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitolinsäure, Elaidinsäure und/oder Erucasäure und/oder Estern der vorgenannten Fettsäuren und niederen aliphatischen

Alkoholen, und/oder aus Talg, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl oder Baumwollsaatöl gewonnenen Fettsäuregemischen ab. Insbesondere geeignet sind Dimeralkohole mit 24 bis 36 C-Atomen, die durch Hydrierung der Dimerfettsäuren auf Basis von ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen zugänglich sind.

Selbstverständlich können beliebige Mischungen der aufgezählten hydrophoben Diole zum Aufbau der Blockcopolyester eingesetzt werden. Gute Eigenschaften werden erzielt, wenn die hydrophoben Diole ausgewählt sind aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, α,ω -aliphatischen Alkandiolen mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder Dimerdiolen mit 24 bis 36 C-Atomen. Bevorzugt werden die bereits näher beschriebenen Polypropylenglykole mit Molekulargewichten von 400 bis 8000 und/oder Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von 200 bis 8000 und insbesondere ausschließlich Polypropylenglykole mit Molekulargewichten von 400 bis 8000. Werden niedrigviskose Blockcopolyester gewünscht, ist es von Vorteil, die hydrophilen und hydrophoben Diole (Block A und B) mit monofunktionellen Alkoholen, vorzugsweise mit monofunktionellen aliphatischen, gesättigten Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen in Mengen von 0,01 bis 20 mol-% — bezogen auf Gesamtdioldmenge — abzumischen.

Zum Aufbau der Blockcopolyester werden die hydrophilen Polyethylenglykole mit den hydrophoben Diolen (Block B) über Estergruppen mittels aliphatischer Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern der aliphatischen Dicarbonsäuren von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern niedriger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen verbunden.

Aliphatische Dicarbonsäuren können beispielsweise durch oxidativen Abbau höherer Monocarbonsäuren oder auch durch Carbonylierung erhalten werden. Eine Übersicht über Herstellungsarten mit Literaturzitate sind Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Band 10 (1980), Verlag Chemie, Weinheim, Seiten 135 — 143 zu entnehmen. Kohlensäurediester lassen sich nach den im Houben Weyl "Methoden der organischen Chemie", 4. Auflage, Band E4, Seite 66, folgende genannten Verfahren herstellen. Zur Umesterung sind Kohlensäurediester niedriger Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen wie Dimethyl-, Di-n-Propyl-, Diisopropyl- und/oder Di-2-Ethylhexylcarbonat geeignet. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren werden bevorzugt gesättigte α,ω -Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen wie Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Brassylsäure, Thapissäure, Phellogensäure und/oder Tetratriacontandisäure. An Stelle der aufgezählten α,ω -Dicarbonsäuren, bzw. in Abmischung mit diesen, können selbstverständlich auch deren Anhydride und/oder Ester, vorzugsweise Ester von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen eingesetzt werden. Anstelle oder in Abmischung mit den bevorzugten α,ω -Dicarbonsäuren können auch Dimerfettsäuren zur Verbindung der Blöcke A und B eingesetzt werden. Dimerfettsäuren werden, wie bereits erwähnt, durch Polymerisation von einfach und/oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren und unter deren Estern, die gewünschtenfalls neben ungesättigten Komponenten auch gesättigte Komponenten enthalten können, in Anwesenheit von Basen als Katalysatoren hergestellt. Obgleich aufgrund ihrer verzweigten Struktur nicht bevorzugt, eignen sich Dimerfettsäuren auf Basis von Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Palmitoleinsäure, Eladinsäure und/oder Erucasäure. Selbstverständlich ist es möglich, die aufgezählten Kohlensäurediester, aliphatischen Dicarbonsäuren, deren Anhydride und/oder Ester mit aromatischen Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure in Mengen von 0,01 bis 25 mol-% — bezogen auf aliphatische Dicarbonsäuren — zu versehen, obgleich damit die biologische Abbaubarkeit verschlechtert wird.

Werden wiederum niedrigviskose Blockcopolyester gewünscht, so kann man — analog wie bei den Diolen — monofunktionelle aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 22 C-Atomen in Mengen von 0,01 bis 20 mol-% — bezogen auf Dicarbonsäure — begeben.

Ganz besonders bevorzugt werden Spinnpräparationen, dessen Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus

A) Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3000, vorzugsweise 800 bis 2000, und B) hydrophoben Diolen ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, α,ω -aliphatische Alkandiole mit 2 bis 24 C-Atomen und die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen α,ω -Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

Ganz besonders bevorzugt werden Spinnpräparationen, dessen Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei

B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000 und Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000, insbesondere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, darstellt.

Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen enthalten Blockcopolyester als Gleitmittel, wobei sowohl die Gleiteigenschaften der Gleitmittel als auch die Emulgierfähigkeit der Gleitmittel mitbestimmt werden durch das Gewichtsverhältnis des hydrophilen Blocks A und des hydrophoben Blocks B. Noch ausreichende Gleiteigenschaften können beobachtet werden, wenn das Gewichtsverhältnis der Blöcke A : B 90 : 10, bis 1 : 99, beträgt. Steigende Mengen an hydrophilen Polyethylenglykolen verbessern die Emulgierbarkeit; gut emulgierbare Blockcopolyester werden bei Gewichtsverhältnissen der Blöcke A : B von 20 : 80 erhalten.

Das Molekulargewicht und der Polymerisationsgrad in den Blockcopolyestern wird vor allem durch die

molaren Verhältnisse der Hydroxylgruppen der Diole (OH) zu den Carboxylgruppen der Dicarbonsäuren, deren Anhydride, Ester und/oder Kohlensäurediester (COOH) bestimmt. Ausreichende Molekulargewichte erhält man, wenn man die molaren Verhältnisse an Hydroxylgruppen zu Carboxylgruppen OH : COOH im Bereich von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 wählt. Bevorzugt werden höhere Molekulargewichte der Blockcopolyester, so daß sich molare Verhältnisse von OH : COOH im Bereich von 1,2 : 1 bis 0,8 : 1 empfehlen.

Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen können in Abmischung mit den beschriebenen Blockcopolyestern als Gleitmittel weitere aus dem Stand der Technik bekannte Gleitmittel enthalten, wie Mineralöle, Fettsäureester mit 8 bis 22 C-Atomen im Fettsäurerest und 1 bis 22 C-Atomen im Alkoholrest, beispielsweise Palmitinsäuremethylester, Isobutylstearat und/oder Talgfettsäure-2-Ethylhexylester, Polyolcarbonsäureester, beispielsweise Kokosfettsäureester von Glycerin und/oder alkoxylierten Glycerinen, Silikone, beispielsweise Dimethylpolysiloxan und/oder Polyalkylenglykole, beispielsweise Ethylenoxid-Propylenoxid-Mischpolymere (Chemiefasern, Textil-Industrie, 1977, Seite 335). Neben den Gleitmitteln können die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen Emulgatoren, Netzmittel und/oder Antistatika sowie ggf. die üblichen Hilfsmittel wie pH-Wert-Regulantien, Fadenschlußmittel, Bakterizide und/oder Korrosionsschutzmittel enthalten. Als Emulgatoren, Netzmittel und/oder Antistatika, kommen anionische, kationische und/oder nichtionische Tenside in Betracht, wie Mono- und/oder Diglyceride, beispielsweise Glycerinmono- und/oder Glycerindioleat, alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Fette, Öle, Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen und/oder C₈–C₁₈-Alkylphenole, beispielsweise Ricinusöl mit 25 mol Ethylenoxid (EO) und/oder C₁₆–C₁₈-Fettalkohol mit 8 mol Propylenoxid und 6 mol EO, gewünschtenfalls alkoxylierte C₈–C₂₄-Fettsäuremono- und/oder diethanolamide, beispielsweise gegebenenfalls ethoxyliertes Ölsäuremono- und/oder diethanolamid, Talgfettsäuremono- und/oder diethanolamid und/oder Kokosfettsäuremono- und/oder diethanolamid, Alkali- und/oder Ammoniumsalze alkoxylierter, vorzugsweise ethoxylierter und/oder propoxylierter, gegebenenfalls endgruppenverschlossener C₈–C₂₂-Alkyl- und/oder C₈–C₂₂-Alkylalkoholsulfonate, Umsetzungsprodukte aus gegebenenfalls alkoxylierten C₈–C₂₂-Alkylalkoholen mit Phosphorpentoxid oder Phosphoroxychlorid in Form ihrer Alkali-, Ammonium- und/oder Aminsäuren, beispielsweise Phosphorsäureester von ethoxylierten C₁₂–C₁₄-Fettalkoholen, neutralisiert mit Alkanolamin, Alkali- und/oder Ammoniumsalze von C₈–C₂₂-Alkylsulfosuccinaten, beispielsweise Natriumdioctylsulfosuccinat und/oder Aminoxiden, beispielsweise Dimethyldodecylaminoxid. Bei dieser beispielhaften Aufzählung ist zu berücksichtigen, daß eine Vielzahl der genannten Substanzen nicht nur eine Funktion sondern auch mehrere Funktionen, besitzen können, so kann ein Antistatikum gleichzeitig als Emulgator wirken.

Fakultative Bestandteile können die üblichen Hilfsstoffe sein. Als Fadenschlußmittel sind die aus dem Stand der Technik bekannten Polyacrylate, Fettsäuresarcoside und/oder Mischpolymerisate mit Maleinsäureanhydrid (Melliand Textilberichte (1977), Seite 197) und/oder Polyurethane gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-38 30 468, pH-Wert-Regulantien, beispielsweise C₁–C₄-Carbonsäuren und/oder C₁–C₄-Hydroxycarbonsäuren wie Essigsäure und/oder Glykolsäure, Alkalihydroxide wie Kaliumhydroxid und/oder Amine wie Triethanolamid, Bakterizide und/oder Korrosionsschutzmittel möglich.

Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen werden durch intensives Vermischen der Blockcopolyester als Gleitmittel sowie gegebenenfalls weiterer Gleitmittel, Emulgatoren, Netzmittel, Antistatika und/oder üblicher Hilfsstoffe bei 18 bis 25°C hergestellt.

Wie in der Textilindustrie üblich, werden die Spinnpräparationen in Form ihrer wäßrigen Dispersionen auf die synthetischen Filamentfasern unmittelbar nach Austritt aus der Spinn Düse appliziert. Die Spinnpräparationen, die eine Temperatur zwischen 18 und 60°C haben, werden dabei mit Hilfe von Auftragswalzen oder Dosierpumpen über geeignete Applikatoren aufgebracht. Bevorzugt werden Spinnpräparationen in Form ihrer wäßrigen Dispersion, die einen Gesamtaktivsubstanzgehalt zwischen 3 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, aufweisen. Bezogen auf den Gesamtaktivsubstanzgehalt enthalten die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen

35 bis 100 Gew.-% Gleitmittel,

0 bis 65 Gew.-% Emulgatoren, Antistatika und/oder Netzmittel

0 bis 10 Gew.-% pH-Wert-Regulantien, Bakterizide und/oder Korrosionsschutzmittel,

wobei die Mengen so gewählt werden müssen, daß sie sich auf 100 Gew.-% addieren. Die in dieser Aufzählung genannten Gleitmittel umfassen die beschriebenen Blockcopolyester ebenso wie die aus dem Stand der Technik bekannten Gleitmittel mit der Maßgabe, daß mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 100 Gew.-% und insbesondere 100 Gew.-% der Gleitmittel, Blockcopolyester sind.

Die Auftragsmenge der Spinnpräparationen in Form ihrer wäßrigen Dispersion liegt in dem für die Textilindustrie üblichen Bereich zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Filamentfasern. Mit den erfindungsgemäßen Spinnpräparationen werden die synthetischen Filamentfasern Polypropylen, Polyester und/oder Polyamid alleine oder auch in Mischung versehen. Die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen vermitteln den synthetischen Filamentfasern die erforderlichen Gleiteigenschaften. Auch während der Texturierung der synthetischen Filamentfasern beweisen die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen genügend hohe thermische Stabilitäten, so daß keine bzw. nur geringe unerwünschte Ablagerungen auf den Filamentfasern und/oder den Texturierungsorganen festzustellen ist. Auch die Einkräuselung der in den erfindungsgemäßen Spinnpräparationen behandelten synthetischen Filamentfasern ist leicht möglich und beständig. Besondere Vorteile zeigen die erfindungsgemäßen Spinnpräparationen aber vor allem in ihrer verbesserten biologischen Abbaubarkeit.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Blockcopolyestern, hergestellt aus den Blöcken

A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und
 B) hydrophobe Diole ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinusfettsäureestern, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Dimerdiole und
 die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen als Gleitmittel in Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern.

Einzelheiten zu den verwendeten Blockcopolyestern, ggf. in Abmischung mit weiteren Gleitmitteln, Emulgatoren, Netzmitteln, Antistatika und/oder üblichen Hilfsmitteln sind aus dem Vorstehenden ebenso zu entnehmen, wie Einsatzmenge und Applikation der verwendeten Blockcopolyester.

Beispiele

A. Herstellung der Blockcopolyester

Beispiel 1a – 1d (Stufenweise Kondensation mit Anhydriden)

In einem Dreihalskolben versehen mit Rührer, Rückflußkühler, Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung wurden 902 g Polypropylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1000) und 1 a) 84,6 g Bernsteinsäureanhydrid

1 b) 91,7 g Bernsteinsäureanhydrid

1 c) 78,6 g Bernsteinsäureanhydrid

1 d) 104,8 g Bernsteinsäureanhydrid

1 Stunde bei 150°C gerührt. Dazu wurden unter Stickstoff 0,25 g Zinn(II)octoat als Veresterungskatalysator, 220 g Polyethylenglykol (mittleres Molekulargewicht 1000) und 100 ml Xylol zugefügt und langsam auf 200°C bis 220°C, erwärmt. Entstehendes Wasser wurde azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl

1 a) SZ = 3

1 b) SZ = 4,2

1 c) SZ = 3,8

1 d) SZ = 6,0

aufwies. Zuletzt wurde Xylol im Vakuum entfernt. Man erhielt wachsartige, selbstemulgierbare Blockcopolyester.

Beispiel 2a und 2b (Ein-Topf-Kondensation mit Dicarbonsäure)

In einem wie in Beispiel 1 versehenen Dreihalskolben wurden in einem N₂-Strom unter Rühren 902 g Polypropylenglykol (MG 1000), 220 g Polyethylenglykol (MG 1000), 0,25 g Zinn(II)octoat, 100 ml Xylol sowie 92,7 g Bernsteinsäure (Beispiel 2A) oder 114,7 g Adipinsäure (Beispiel 2B) langsam auf 200°C aufgeheizt. Das Wasser wurde azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl SZ = 2 (Beispiel 2A) bzw. SZ = 2,9 (Beispiel 2B) aufwies. Nach Entfernung von Xylol erhielt man wachsartige selbstemulgierbare Blockcopolyester.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 225 g Polypropylenglykol (MG 1000), 100 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,25 g Zinn(II)octoat, 880 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 100 ml Xylol umgesetzt. Das Wasser wurde so lange azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl SZ = 6 aufwies. Man erhielt einen wachsartigen Blockcopolyester, der als 10gew.-%ige Lösung in Wasser opaleszierendes Aussehen zeigt.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 840 g Polytetrahydrofuran (mittleres Molekulargewicht 1000), 100 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,25 g Zinn(II)octoat, 210 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 100 ml Xylol umgesetzt. Es wurde anschließend Wasser azeotrop abdestilliert, bis der Blockcopolyester eine Restsäurezahl SZ = 7,5 aufwies. Nach Entfernung des Xylols erhielt man einen wachsartigen Blockcopolyester.

Für die Herstellung einer wäßrigen Dispersion wurden 10 g des Blockcopolyesters in 30 g Isopropanol gelöst und 60 g Wasser anschließend eingerührt. Man erhielt eine feinteilige, stabile Dispersion.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 525 g 1,10-Decandiol, 292 g Bernsteinsäureanhydrid, 0,25 g Zinn(II)octoat, 225 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 100 ml Xylol umgesetzt. Anschließend wurden 51 ml Wasser azeotrop abdestilliert, bis die Restsäurezahl des Blockcopolyesters SZ = 3 war. Der Blockcopolyester ließ sich nach Aufschmelzen und Erwärmen auf 50°C in Wasser emulgieren.

Beispiel 6

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Wasserabscheider und Stickstoffeinleitung wurden 902 g Polypropylenglykol (MG 1000), 118 g Diethylcarbonat, 220 g Polyethylenglykol (MG 1000) und 1,2 g Umesterungskatalysator Swedcat 5, Firma Swedstab, unter Rühren im Stickstoffstrom langsam innerhalb von 6 Stunden auf 200°C aufgeheizt und Ethanol abdestilliert, bis sich kein Kondensat mehr bildete. Auf diese Weise wurden 77 ml Ethanol (67% der theoretischen Menge) als Destillat aufgefangen. Man erhielt einen wachsartigen Blockcopolyester, der in Wasser eine feinteilige Dispersion ergibt. Dazu werden 10 Gew.-% Blockcopolyester mit 90 Gew.-% Wasser dispergiert.

B. Anwendungsbeispiele

Auf Polyesterfilamente (Garnart: pre-orientated yarn-PES; Feinheit: dtex 167, Filamentzahl: f 34; Spinn- geschwindigkeit 3300 m/Min) wurde eine 7,5gew.-%ige Spinnpräparation an Blockcopolyester der verschiedenen Beispiele in Wasser aufgetragen (Ölaufgabe 0,35 Gew.-%).

Folgende Parameter wurden bestimmt:

- dynamische Reibungskoeffizienten gegen Keramik bei einer Geschwindigkeit von 2 und 200 m/min, gemessen am Rothschild F-Meter (Klima 20°C, 65% relative Feuchte),
- elektrostatische Aufladung an Keramik bei einer Geschwindigkeit von 2 und 200 m/min, gemessen an Eltex Induktivvoltmeter (Klima: 20°C, 65% relative Feuchte),
- stick/slip gemessen am Rothschild F-Meter (Umschlingung: 3 mm/min: 20) des gestreckten und unge- streckten Filamentes,
- Einkräuselung gemessen nach Tex-Techno an Texto-Mat M,
- die Heizer- und Scheibenbeurteilung der Texturierorgane (Texturiermaschine der Fa. Barmag; Heizer: M-Typ; Keramikscheiben Anordnung 1-7-1 bei 220°C) erfolgte durch subjektive Notenvergabe (1 = sehr gut, 6 = schlecht),
- thermische Beständigkeit gemessen als Masseverlust nach der Thermogravic Analyses-Methode (TGA) Thermal Analyst mit Thermawaage TGA 951, DuPont, in % und als oxidative Zersetzung nach der Methode der Differential Scanning Colourimetrie (DSC) mit thermal Analyst 2100 mit DuPont Modul DSC 910, in °C,
- biologische Abbaubarkeit nach dem "geschlossenen Flaschentest" gemäß Dr. Fischer, Fette-Seifen-An- strichmittel Nr. 1 (1963), Seiten 37 – 42.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, zeigen die Spinnpräparationen mit den erfindungsgemäßen Blockcopolyester im Vergleich zu den handelsüblichen vergleichbare Gleiteigenschaften, Stick/Slip-Werte, Einkräuselungen sowie Heizer- und Scheibenbeurteilungen. Die elektrischen Aufladungen sind zwar etwas schlechter, aber durchaus in akzeptablen Bereichen, die durch Zusätze von Antistatika auf gewünschtes Niveau angehoben werden können. Auch die thermische Beständigkeit (siehe Tabelle 2) entspricht den hohen Anforderungen der Faserhersteller. Den handelsüblichen Produkten eindeutig überlegen sind die Blockcopolyester in ihrer biologischen Abbaubar- keit (siehe Tabelle 3).

Tabelle 1

Eigenschaften des texturierten Garns

Gleitmittel nach	dynam. Reibungs- koeffizient (μ_{ue})		elektrostatische Aufladung		Einkräuselung in %	Heizer Note	Scheiben Note	Stick/Slip in cN
	2 m/min	200 m/min	2 m/min	200 m/min				
Beispiel 1c	0,210	0,416	–5,5	–16,00	9,80	2,5	3,5	4,5
Beispiel 2b	0,193	0,409	0,32	–13,80	12,74	3,5	3,0	5,0
Vergleich*)	0,207	0,412	–3,9	–1,9	13,21	3,5	4,5	8

*) Vergleich = 7,5gew.-%ige Spinnpräparation, Gleitmittel: Random-Copolymer aus Trimethylolpropan mit 18 mol EO und 28 mol PO;

Tabelle 2

Thermische Stabilität der reinen Blockcopolyester

Gleitmittel	oxidat. Zersetzung DSC bei °C	Masseverlust nach TGA bei 240°C in %
Vergleich*)	133	24
Beispiel 2b	141	35
Beispiel 1d	132	23
Beispiel 1c	n.b.	30

*) Trimethylolpropan · 18 EO · 28 PO

Tabelle 3

Biologische Abbaubarkeit der reinen Blockcopolyester

	Abbaubarkeit
Beispiel 1c	30%
Beispiel 3	> 80%
Beispiel 4	33%
Beispiel 6	30%
Vergleich: Pluronic L64, Blockcopolyether mit 60 Gew.-% PO und 40 Gew.-% EO-Einheiten, MG 2900	0%

Patentansprüche

1. Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern, enthaltend ein Gleitmittel mit verbesserter biologischer Abbaubarkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Blöcken

A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und
B) hydrophobe Diöle ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Dimerdiöle und
die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

2. Spinnpräparationen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei die Blöcke A) und B) mit Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, α,ω -aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, Estern von α,ω -aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen und niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Anhydriden der α,ω -aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen verbunden werden.

3. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei Block B

B) hydrophobe Diöle ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, α,ω -aliphatischen Alkandiolen mit 6 bis 22 C-Atomen und/oder Dimerdiölen mit 24 bis 36 C-Atomen darstellt.

4. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei Block B)

B) hydrophobe Diöle ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000 und insbesondere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 600 bis 4000, darstellt.

5. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus

A) Polyethylenglykolen mit einem Molekulargewicht von 600 bis 3000, vorzugsweise 800 bis 2000, und
B) hydrophoben Diölen ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000, Polycaprolactondiole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, Hydrierungsprodukte von Ricinussäureestern, α,ω -aliphatische Alkandiole mit 2 bis 24 C-Atomen und
die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen α,ω -Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäuredie-

stern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen.

6. Spinnpräparationen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, wobei

B) hydrophobe Diöle ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000 und Polytetrahydrofurane mit einem Molekulargewicht von 200 bis 8000, insbesondere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht von 400 bis 8000, darstellt.

7. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Diolen der Blöcke A) und B) und verbindenden Dicarbonsäuren, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen von 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen in einem molaren Verhältnis von OH zu COOH von 3 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 und insbesondere 1,2 : 1 bis 0,8 : 1.

8. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gleitmittel ein Blockcopolyester ist, hergestellt aus den Blöcken A) und B) in einem Gewichtsverhältnis von 90 : 10 bis 1 : 99.

9. Spinnpräparationen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnpräparationen in Mengen von 35 bis 100 Gew.-% Gleitmittel enthalten, wobei mindestens 50 Gew.-% der Gleitmittel Blockcopolyester sind.

10. Verwendung von Blockcopolyestern, hergestellt aus den Blöcken

A) Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht von 450 bis 20 000 und

B) hydrophobe Diöle ausgewählt aus der Gruppe der Polypropylenglykole, Polytetrahydrofurane, Polycaprolactondiole, Hydrierungsprodukte von Ricinusfettsäureestern, 1,2-Alkandiole, α,ω -Alkandiole und/oder Dimerdiöle und

die Blöcke A) und B) verbindenden aliphatischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, deren Anhydriden, deren Estern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen und/oder Kohlensäurediestern von niedrigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen als Gleitmittel in Spinnpräparationen für synthetische Filamentfasern.

— Leerseite —